

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**FUNKCIONALIZACE POLYETHYLENU ROUBOVÁNÍM**

FUNCTIONALIZATION OF POLYETHYLENE BY GRAFTING

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Jan Hofmann

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

**BRNO 2017**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1062/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Jan Hofmann**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Funkcionalizace polyethylenu roubováním

### Zadání bakalářské práce:

Vypracovat literární rešerši na téma modifikace PE roubováním kyselinou mléčnou a jejími deriváty  
Navrhnout a připravit vzorky funkcionalizovaného PE  
Vyhodnotit základní vlastnosti vzorků a doporučit další postup výzkumu

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Jan Hofmann  
student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá funkcionalizací polyethylenu roubováním. Teoretická část shrnuje poznatky o různých typech kopolymerů, radikálovém roubování a faktorech, které ovlivňují vlastnosti modifikovaných polymerů a jejich biodegradabilitu. Experimentální část se zabývá modifikací polyethylenu v hnětiči za různých procesních podmínek. Hnětené směsi se skládají z polyethylenu, kyseliny polymléčné a dalších aditiv (iniciátor, stabilizátory). V průběhu hnětení jsou snímány točivý moment a teplota. Některé mechanické vlastnosti vzniklých materiálů jsou testovány na přístroji Zwick Z010. Reologické vlastnosti vzorků byly vyšetřovány pomocí indexu toku taveniny.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with functionalization of polyethylene by grafting. The theoretical part summarizes informations about types of copolymers, free radical grafting techniques and the factors, that affect properties of modified polymers as well as their biodegradability. The experimental part deals with modification of polyethylene in kneader under various conditions. The blends are composed of polyethylene, polylactic acid and another aditives (initiator, stabilizers). The torque and the temperature were monitored during the kneading. Some mechanical properties of new materials were tested on Zwick Z010 apparatus. Rheological properties of samples were investigated with melt flow indexes.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Radikálové roubování, poly(mléčná kyselina), polyethylen, iniciátor

## **KEYWORDS**

Radical grafting, poly(lactic acid), polyethylene, initiator

HOFMANN, J. *Funkcionalizace polyethylenu roubováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 32 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

*Děkuji vedoucímu práce doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za cenné rady, podnětné diskuze a čas věnovaný při konzultacích bakalářské práce. Rád bych poděkoval také Mgr. Petře Zbořilové, PhD. za ochotu a prostory poskytnuté na půdě POLYMER INSTITUTE BRNO k vypracování této práce.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>7</b>
2.1	KOPOLYMERY .....	7
2.2	ROUBOVÁNÍ MONOMERU NA POLYETHYLEN .....	8
2.3	INICIÁTORY PRO ROUBOVÁNÍ.....	9
2.3.1	<i>Volba iniciátoru .....</i>	<i>11</i>
2.3.2	<i>Typy iniciátorů .....</i>	<i>12</i>
2.4	POLYESTERY .....	15
2.5	BIODEGRADACE.....	15
2.6	REAKTIVNÍ EXTRUZE .....	16
2.7	CÍL PRÁCE .....	19
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>20</b>
3.1	MATERIÁLY .....	20
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	21
3.3	POUŽITÉ METODY .....	22
3.3.1	<i>Příprava směsi a hnětení.....</i>	<i>22</i>
3.3.2	<i>Testování materiálu v tahu.....</i>	<i>23</i>
3.3.3	<i>Index toku taveniny .....</i>	<i>24</i>
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>25</b>
4.1	TOČIVÝ MOMENT.....	25
4.2	TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	27
4.3	INDEX TOKU TAVENINY .....	29
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>ZDROJE .....</b>	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>32</b>

# 1 ÚVOD

Polyolefiny jsou ve světě nejrozšířenější skupinou syntetických plastů. Jejich výjimečnost spočívá zejména v nízké ceně, dobré zpracovatelnosti a širokým rozsahem použití. Mezi nejdůležitější představitele polyolefinů patří polyethylen (PE) a polypropylen. Existují různé typy polyethylenů v závislosti na uspořádání řetězce. Jednotlivé typy se liší způsobem výroby. LDPE (low density polyethylene) se vyrábí radikálovou polymerací za vysokého tlaku. Výsledkem je rozvětvený řetězec. Tento typ polyethylenů se vyrábí také na Slovensku v Bratislavě pod názvem Bralen. HDPE (high density polyethylene) je vyráběn za nižšího tlaku pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů. V České republice je produkován v Litvínově pod názvem Liten.

Funkcionalizací polyethylenů lze získat materiál, který má odlišné vlastnosti od původního polymeru. Jiné vlastnosti umožňují jiné uplatnění, což znamená rozšíření možností aplikací polyethylenů. Rozšířenou metodou funkcionalizace je roubování, kterého je možné dosáhnout za použití radikálů. Zdrojem radikálů je ve většině případů peroxid, který se po tepelné excitaci rozpadá na příslušné radikály. Jako roubovaná molekula (makromolekula) je brán v úvahu lineární alifatický polyester – kyselina polymléčná (PLA), jejíž polární řetězec změní povahu nepolárního polyethylenového řetězce. Takto funkcionalizované materiály slouží ve velké části případů jako kompatibilizátory směsí polárních a nepolárních polymerů, jelikož snižují mezifázové napětí, čímž se zvyšuje adheze.

Literární rešerše této bakalářské práce se zabývá obecně roubováním polyethylenů, způsoby iniciace, druhy iniciátorů a faktory, které iniciaci a vlastní průběh roubování ovlivňují. Dále je zde zpracována biodegradabilita – její podstata a důvod výroby rozložitelných (biodegradabilních) materiálů. Část rešerše se zabývá reaktivní extruzí, technickou charakteristikou extrudéru, procesy probíhajícími v extrudéru a parametry, které tyto procesy ovlivňují.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Kopolymery

Při společné polymeraci dvou různých typů monomerů vznikne nový druh polymeru, který se nazývá kopolymer. V závislosti na uspořádání monomerů v řetězci mohou být kopolymery rozděleny na alternující (dva typy monomerů se pravidelně střídají), periodické (periodické opakování jedné sekvence), statistické (v polymerní literatuře také nazývané jako náhodné), blokové (dvě a více stejných subjednotek se nachází „v bloku“ za sebou) a roubované, kterými se tato bakalářská práce zabývá podrobněji. Všechny výše uvedené typy kopolymerů znázorňuje *Obrázek 1*.



*Obrázek 1: Grafické znázornění jednotlivých typů kopolymerů*

Roubovaný kopolymer vzniká ve dvou stupních. Dvoustupňová syntéza větvených makromolekul umožňuje realizaci nového výstavbového principu, při kterém se na výchozí řetězec vážou řetězce jiného druhu. Takovýmto způsobem lze docílit kombinace vlastností různých polymerů. Molekulová dispergovatelnost směsi různých polymerů je omezená pouze na velmi málo dvojic makromolekulárních látek. Ze směsi polymerů se z pravidla oddělují jednotlivé polymerní fáze. Při chemickém vázání větví polymeru na makromolekulu jiného druhu se však stávají výsledné kopolymery z makroskopického hlediska homogenní. Navíc nabývají nových vlastností, kterých jinak nelze dosáhnout [1].

Zdánlivě nejjednodušším postupem přípravy roubovaných kopolymerů je kondenzace odlišných polymerních větví na výchozí makromolekulu. Proti spojení bude ovšem působit vzájemné odpuzování odlišných makromolekul. Proto je vhodnější aktivovat roubovanou makromolekulu a boční větve vybudovat z monomerů [1].

Výběr metody generování aktivních center závisí na struktuře základních makromolekul a použitém monomeru. Nejuniverzálnější metoda roubování je radikálová, jelikož se hodí pro nejvíce kombinací známých polymerů a monomerů [1].

Vzhledem k více možnostem vázání polymerních větví na makromolekulu se roubováním vytváří nehomogenně modifikovaný materiál. Heterogenitu vzniklého materiálu zvyšuje také fakt, že vedle roubovaného polymeru vzniká homopolymer. Homopolymerace je iniciována nízkomolekulárním radikálem. Poměr mezi množstvím naroubovaného a celkově zpolymerovaného monomeru se označuje jako účinnost roubování. Ta závisí kromě reaktivity roubované makromolekuly na druhu iniciátoru, vzájemném poměru polymeru a monomeru,



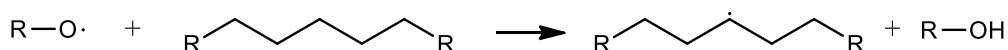
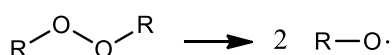
rozpustnosti složek reakční soustavy a několika dalších faktorech. Například při větší rozpustnosti monomeru v tavenině vlastního polymeru bude účinnost roubování klesat s rostoucí konverzí. Způsob, jak navýšit účinnost roubování, spočívá v co možná nejselektivnějším generování makroradikálů z roubovaného polymeru [1].

## 2.2 Roubování monomeru na polyethylen

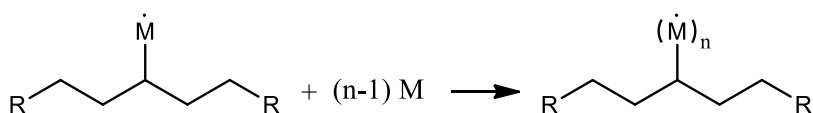
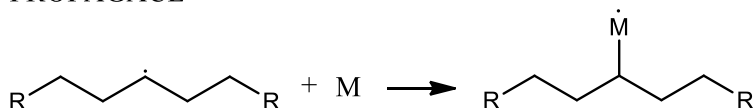
Nejrozšířenější způsob funkcionalizace polyethylenu probíhá mechanismem radikálového roubování [2]. Tento proces obvykle zahrnuje tři hlavní fáze, kterými jsou iniciace, propagace a terminace.

Iniciaci lze zahájit několika různými způsoby, ze kterých je nejobvyklejší iniciace peroxidy. Peroxidy lze snadno termicky aktivovat narušením slabé peroxidické vazby za vzniku poměrně reaktivního primárního radikálu. Nově vytvořený radikál atakuje řetězec polyethylenu za odštěpení vodíku z páteřního řetězce, čímž se vytvoří makroradikál. Rychlost iniciace je závislá zejména na koncentraci iniciátoru (peroxidu) a teplotě, které je rychlost rozpadu iniciátoru úměrná.

### INICIACE

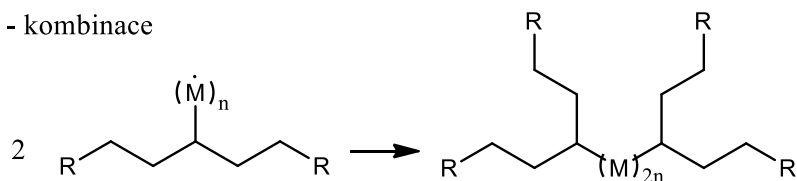


### PROPAGACE

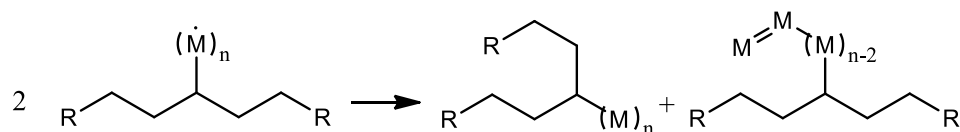


### TERMINACE

- kombinace



- disproportionace

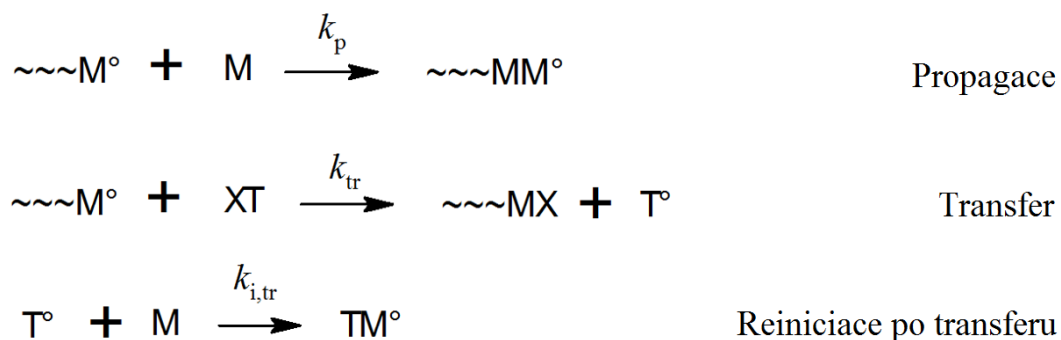


Obrázek 2: Iniciace, propagace a terminace

Druhou fází radikálového roubování je propagace, při níž reaguje monomer s makroradikálem za vzniku roubu, na který se následně vážou další monomerní jednotky. Propagace představuje velké množství reakcí, které probíhají mezi iniciací a terminací. Navazování dalších monomerů vede k prodlužování roubu. Rychlost propagace bývá oproti rychlosti iniciace či terminace o několik řádů vyšší.

Konečným krokem radikálové polymerace je její terminace, při níž zanikají aktivní centra, čímž dojde k ukončení růstu roubu. Zánik růstových center probíhá současně dvěma způsoby, a to kombinací, kdy dojde ke spojení dvou narůstajících roubů, nebo disproportionací, u níž dochází k přenosu atomu vodíku z jednoho radikálu na druhý (*Obrázek 2*). Terminace lze dosáhnout také reakcí radikálu s inhibitory. Rychlost terminace musí být menší než iniciační rychlost. V opačném případě k polymeraci nedojde.

Mimo výše zmíněné kroky probíhá také transfer (přenos) viz *Obrázek 3*. Jde o substituční reakci, jež může nastat srážkou radikálů s jinou molekulou. Dochází při ní k přenosu aktivity z jedné molekuly na druhou. Přenos mohou způsobovat prakticky všechny komponenty polymeračního systému (monomer, rozpouštědlo, již vzniklý polymer, nečistoty a také sloučeniny přidané záměrně – regulátory). Přenos obecně zkracuje délku vznikajícího řetězce. V případě přenosu reaktivity na řetězec polymeru dochází ke větvení a vzniká rozvětvený polymer [3].



*Obrázek 3: Schéma transferu [3]*

Rychlostní konstanta  $k_{tr}$  má obecně vyšší aktivační energii než  $k_p$ . Snižováním polymerační teploty lze relativně potlačit transfer [3].

### 2.3 Iniciátory pro roubování

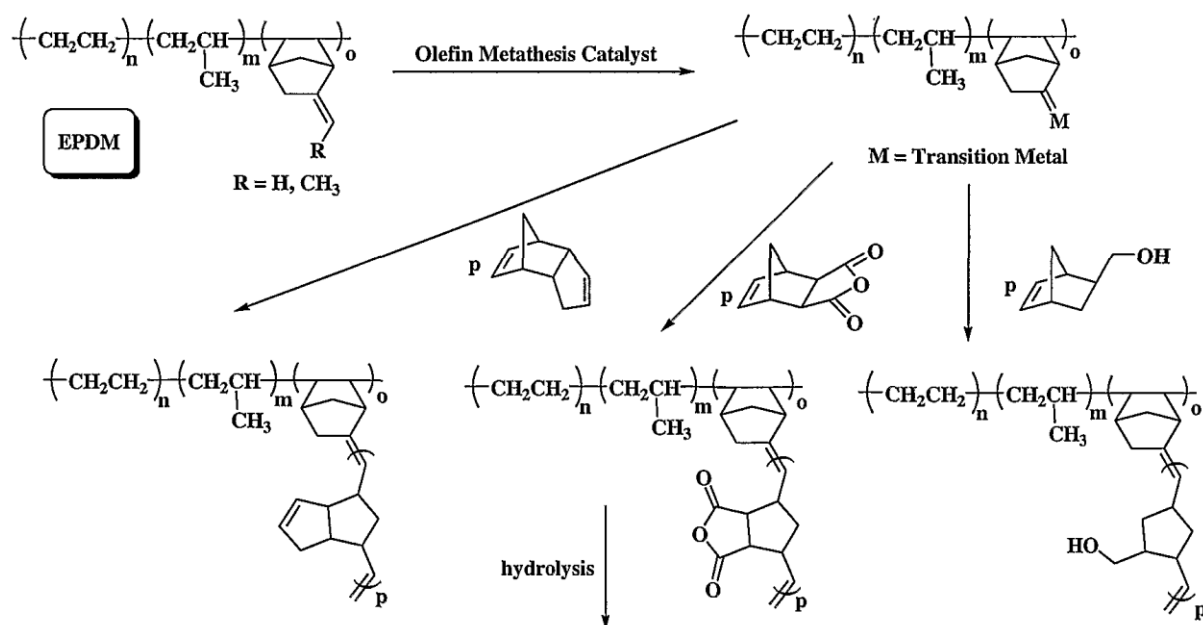
Iniciaci vzniku aktivního centra na makromolekule lze docílit hned několika způsoby. Radiační roubování spočívá v primární aktivaci makromolekul ionizovaným zářením. Tato aktivace je vhodná hlavně pro méně reaktivní polymery, to znamená nasycené termoplasty. Ačkoli se bude při ozařování směsi makromolekul a polymerovatelného monomeru tvořit také homopolymer, lze účinnost roubování zvýšit vhodnou kombinací monomeru a polymeru. Nejúčinnější bude roubování takovými monomery, které mají malý potenciál k tvorbě radikálů po ozařování v porovnání s roubovaným polymerem. Proto při ozařování polyvinylchloridu roubovaného styrenem probíhá roubování s téměř jednotkovou účinností. Při nepříznivém poměru kvantových výtěžků monomerních a polymerních radikálů lze účinnost roubování zvýšit inhibitorem, jenž je rozpustný pouze v monomerní fázi, kde eliminuje řetězovou

polymeraci. Takovéto možnosti se uplatňují zejména při povrchovém roubování již hotových výrobků (vlákna, fólie) [1].

Dalším způsobem je roubování iontovým mechanismem. Aromatické skupiny vinylových polymerů reagují v roztoku s alkalickými kovy a tvoří komplexy, které iniciují aniontovou polymeraci monomerů. Při iniciaci se tvoří chemická vazba mezi funkční skupinou např. polyvinylnaftalenu a narůstající větví. Roubování aniontovým způsobem má vysokou účinnost a umožňuje dobrou regulaci délky roubů. Nevýhodou jsou poměrně velké požadavky na čistotu reaktantů a úzké vymezení možnosti výběru reagujících komponentů roubovaného kopolymeru [1].

Při roubování polymerů obsahujících chlor je možné použít kationtovou polymeraci, avšak pouze při relativně malém obsahu monomeru. Při reakci se intenzivně uplatňují přenosové reakce, účinnost roubování je tudíž velice nízká [1].

Roubování lze dosáhnout také metathesí. Jde o katalyzované reakce, jež probíhají často velice rychle už za pokojové teploty. Jako katalyzátory jsou používány těžké prvky 5. – 7. podskupiny periodické soustavy prvků – z nich zejména sloučeniny wolframu, molybdenu, rhenia v kombinaci se sloučeninami hliníku a jodu. Roubované kopolymery vzniknou při reakci olefinové vazby v páteřním řetězci makromolekuly s olefinovou vazbou chemicky odlišné makromolekuly. Příkladem metathese může být syntéza EPDM (ethylene propylene diene monomer rubber), jak znázorňuje *Obrázek 4* [1].



*Obrázek 4: Princip výroby EPDM metathesí [4]*

Pro metathesi jsou nejvhodnější sloučeniny s izolovanými dvojnými vazbami. Jestliže se v reakční směsi nacházejí konjugované dvojně vazby nebo trojně vazby, deaktivují katalyzátory. Mezi další katalytické jedy patří voda, kyseliny, alkoholy, aminy, estery, kyslík a mnohé další látky. Mimo chemické deaktivace katalyzátorů bude roubování omezovat také fázová separace odlišných typů makromolekul [1].

Radikál je obecný název pro skupinu atomů s narušeným vnějším elektronovým obalem, jehož součástí je nepárový elektron. Jeho vlastnosti jsou dány mírou delokalizace elektronových defektů, prostorovým uspořádáním jednotlivých atomů nebo skupin, energetickým stavem a vnějšími vlivy (teplota, tlak) [5].

Nejčastějším způsobem získávání radikálů v laboratorním i průmyslovém měřítku je termický rozklad nestabilních peroxidů či azosloučenin [5]. Organické peroxidy jsou charakterizovány O-O skupinou. Vazba mezi kyslíky je relativně slabá. Je základem reaktivity peroxidů a má tendenci se spontánně rozkládat. Organické peroxidy jsou mono- nebo bi-substituované deriváty peroxidu vodíku, kde je vodík nahrazen organickým zbytkem. Jsou vysoce hořlavé a citlivé na náraz, teplo, tření a UV záření, proto je třeba dbát zvýšené opatrnosti při manipulaci s nimi [6].

Při dané teplotě bývá pro konkrétní iniciátor uváděn tzv. poločas rozkladu (half-life), jenž udává čas, za který se rozloží polovina přítomného peroxidu v závislosti na teplotě. Po uplynutí pěti poločasů rozpadu bude tudíž koncentrace nerozloženého peroxidu 3,125 % původního množství. Tento čas s rostoucí teplotou významně klesá.

Radikál, vzniklý rozpadem iniciátoru, se nazývá primární. Jde o částici bez elektrického náboje. Tyto částice bývají obvykle vysoce reaktivní a mohou tedy úspěšně iniciovat polymeraci. Různé radikálové fragmenty molekul mají jiné reaktivity, které jsou závislé na uspořádání jejich struktury. Jestliže mohou nepárové elektrony radikálů rezonovat s elektronovými páry jiných vazeb (zvláště dvojných a trojných), ztrácí se část reaktivity jejich nosičů a radikálová povaha celku se zmenšuje. Tyto málo reaktivní radikály nejsou schopny iniciovat polymeraci, ale ochotně reagují s reaktivnějšími za vzniku neradikálových produktů. Tímto dochází k inhibici a polymerace se tak poměrně výrazně retarduje. Nejjednodušším příkladem popisované situace je vliv elementárního kyslíku [5].

Nově vzniklý peroxy-radikál je málo reaktivní. Mezi kyslíkem a ostatními složkami polymerační násady může proběhnout značné množství různých nepřehledných reakcí, což obvykle způsobuje zpomalování reakce a také její nejednoznačný průběh. Tyto reakce jsou tudíž nežádoucí, a proto je nutné kyslík při práci v laboratoři či průmyslu vždy před polymeracemi pečlivě odstranit (práce v inertní atmosféře) [5].

### **2.3.1 Volba iniciátoru**

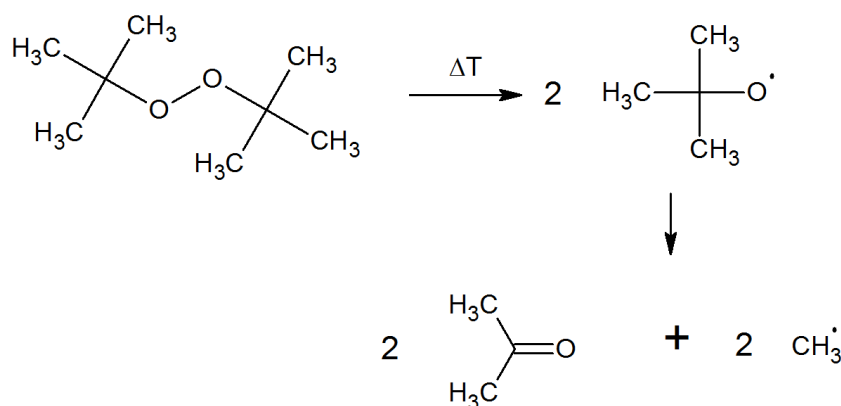
Zásadním krokem při procesu radikálového roubování je výběr vhodného iniciátoru. Při jeho volbě je třeba brát v úvahu poločas rozkladu, jenž je závislý na teplotě reakční násady v reaktoru (extrudéru). Je žádoucí, aby se iniciátor během pobytu v reakční zóně extrudéru zcela rozložil. Jestliže je poločas rozkladu iniciátoru při požadované teplotě roubování příliš nízký, dochází k velkému nárůstu koncentrace radikálů, což má za následek větší pravděpodobnost síťování radikálovou kombinací polymeru. Tento děj snižuje konverzi monomeru, která začne být limitována rychlostí difúze monomeru v tavenině. V případě vysokého poločasu rozkladu se část iniciátoru v průběhu extruze neaktivuje, což je nevýhodné z ekonomického hlediska. Zbytkový obsah může mít nežádoucí účinky na stabilitu a tím i mechanické vlastnosti výsledného produktu. Důležitým faktorem při volbě vhodných iniciátorů je také reaktivita vzniklých radikálů vzhledem k roubovanému polymeru [7].

Podstatným parametrem, ovlivňujícím průběh roubování, je koncentrace iniciátoru. Při větší koncentraci iniciátoru obecně dochází k lepší konverzi monomeru. Na druhou stranu se zvýší četnost vedlejších reakcí, což bude mít za následek degradaci polymeru [8]. Dalšími parametry, které je třeba při výběru iniciátoru brát v úvahu, jsou rozpustnosti v tavenině polymeru, těkavost (kvůli metodě přivádění iniciátoru a bezpečnosti práce), skupenství iniciátoru při pokojové teplotě a teplotě extruze [7].

Při reaktivní extruzi může být iniciátor vpraven do extrudéru hlavní násypkou společně s polymerem, s monomerem nebo vedlejším přívodem. Je přidán přímo nebo naadsorbovaný na polymer, případně se může vpravit ve formě roztoku v monomeru [7].

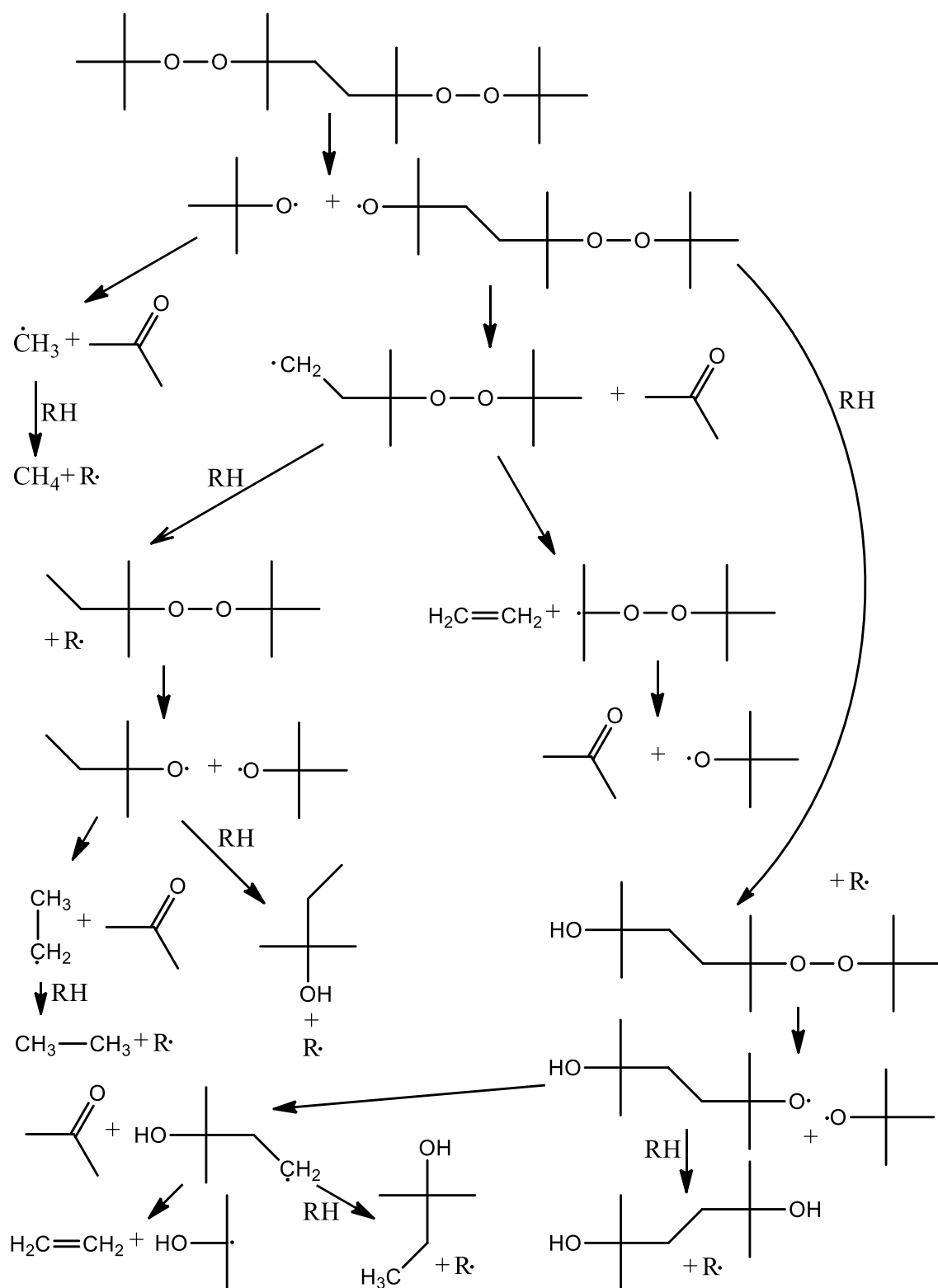
### 2.3.2 Typy iniciátorů

Tvorba nových radikálů probíhá u monofunkčních iniciátorů homolytickým štěpením peroxidické vazby za vzniku odpovídajících radikálů. Příkladem monofunkčních iniciátorů jsou: di-*tert*-butylperoxid (DTBP), dibenzoylperoxid (DBP) a dikumylperoxid (DCP). Rozklad DTBP je zachycen na *Obrázek 5*: Dekompozice DTBP. Jestliže není vzniklý alkoxy-radikál zachycen, dochází k jeho rozkladu  $\beta$ -štěpením přednostně na nejslabší C-C vazbě. Vazby u  $sp^3$  uhlíku se štěpí snáze než u  $sp^2$ , tudíž budou upřednostněny [7].



*Obrázek 5: Dekompozice DTBP*

U skupiny bifunkčních peroxidů je průběh dekompozice složitější, jelikož probíhá ve více stupních. Sledováním takového peroxidu se zabírali Felicia Tang a Earl S. Huyser [9]. Jejich experiment spočíval v termickém rozkladu 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexanu (DHBP) v *m*-xyleny a oktan-2-olu. Všechny kapalně i plynné produkty rozpadu byly identifikovány pomocí plynové chromatografie na základě jejich retenčních časů. Dekompozici zachycuje *Obrázek 6*.



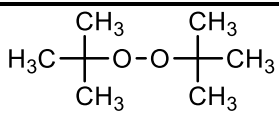
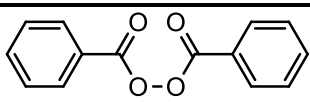
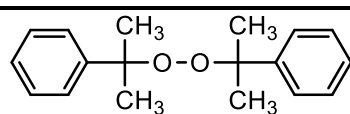
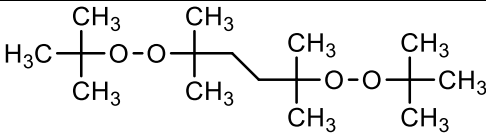
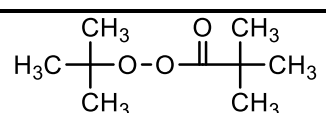
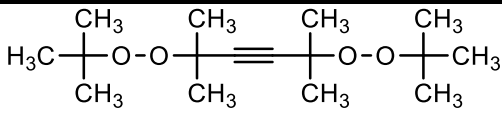
Obrázek 6: Dekompozice DHBP [9]

Bisperoxy-sloučeniny bývají často preferovány pro řadu experimentů, protože se vyznačují nižší těkavostí a je s nimi snadnější zacházení. Rozklad peroxy-skupin není koordinovaný. Obě se rozpadnou nezávisle na sobě za vzniku různých alkoxy- a alkyl-radikálů [7].

Diacylperoxydy jsou zdrojem acyloxy-radikálů. Acyloxy-radikály podléhají  $\beta$ -štěpení za vzniku odpovídajícího alkyl- (nebo aryl-) radikálu a oxidu uhličitého. Alifatické acyloxy-radikály mají příliš krátký poločas rozkladu pro reakci se substrátem a jsou považovány spíše za zdroj alkyl- (nebo aryl-) než acyloxy-radikálů [7].

Existuje velké množství dalších typů iniciátorů, které se liší zejména poločasy rozkladu v závislosti na teplotě a vzniklými radikály. Stručný přehled uvádí *Tabulka 1*.

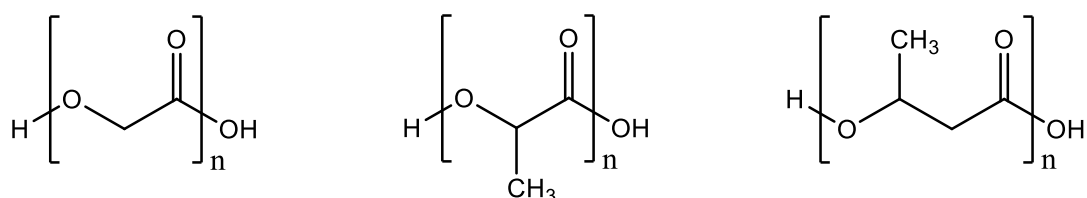
*Tabulka 1: Přehled často používaných iniciátorů a jejich poločasů rozkladu v závislosti na teplotě [7]*

Iniciátor	Primární radikály	Sekund. radikály	Poločas rozkladu [min]		
			100 °C	150 °C	200 °C
 Di- <i>tert</i> -butyl peroxid	<i>tert</i> -butoxy	methyl	2600	18	0,35
 Dibenzoyl peroxid	benzoyloxy	fenyl	29	0,38	0,013
 Dikumyl peroxid	kumyloxy	methyl	890	9,2	0,25
 2,5-dimethyl-2,5-bis( <i>tert</i> -butylperoxy)hexan	<i>tert</i> -butoxy, alkoxy	methyl, alkyl	1700	14	0,3
 <i>Terc</i> -butylperoxytrimethylacetát	<i>tert</i> -butyl	methyl, <i>tert</i> -butoxy	3,6	0,064	0,0027
 2,5-dimethyl-2,5-bis( <i>tert</i> -butylperoxy)hexyn	<i>tert</i> -butoxy, alkoxy	methyl	8200	45	0,74

## 2.4 Polyestery

Polyestery představují významnou oblast makromolekulárních látek. Vyznačují se výskytem esterových skupin v hlavním řetězci. Polyestery nejčastěji vznikají polykondenzací výchozích monomerů za odštěpení nízkomolekulárního produktu. Pro posunutí rovnováhy reakce se dle Guldberg-Waageova zákona tento nízkomolekulární produkt odstraňuje ze soustavy, čímž se docílí rychlejšího vzniku makromolekul. V závislosti na chemické struktuře se jednotlivé polyestery řadí mezi termosety nebo termoplasty. Termoplasty jsou na rozdíl od termosetů opakovatelně tvarovatelné za zvýšené teploty, což umožňuje další distribuci a zpracování ve formě granulátu.

Polyestery mohou vznikat z jednoho či více typů monomerů. Jedná se tedy o homopolymery nebo kopolymery. Homopolymery jsou převážně alifatické a lineární. Mezi takovéto polymery patří např.: kyselina polyglykolová, kyselina polymléčná a poly-3-hydroxybutyrát (*Obrázek 7*). Všechny výše zmíněné polyestery jsou biologicky odbouratelné. Jejich monomery disponují hydroxylovou a karboxylovou funkční skupinou, z čehož lze usoudit, že výsledná makromolekula bude mít na jednom konci karboxylovou a na druhém hydroxylovou funkční skupinu (platí za předpokladu, že se oba konce makromolekuly nespojí).



*Obrázek 7: Z levé strany: kyselina polyglykolová, kyselina polymléčná, poly-3-hydroxybutyrát*

Těchto skupin lze využít také při roubování lineárního alifatického polyesteru na jinou makromolekulu. Jestliže je roubovaná makromolekula nepolární, je třeba na ni upevnit polární skupinu, která by mohla zachytit požadovaný polyester. Takovouto skupinou mohou být hydroxylová, karboxylová, amino, silanolová, anhydridová a další. Při spojení dochází ve většině případů (kromě anhydridu) k odštěpení molekuly vody.

## 2.5 Biodegradace

Při dlouhodobém používání syntetických polymerních materiálů se degradační důsledky působení záření, vzdušného kyslíku, ozonu, vody, kyselin, alkálií a dalších faktorů mohou kombinovat s účinkem mikroorganismů, který se uskutečňuje prostřednictvím enzymů a mikrobiálních metabolitů. Výše zmíněná působení mohou nabývat na významu, jestliže se polymerní výrobky používají v půdě, v přírodních vodách nebo v oblasti lidské či veterinární medicíny. V těchto případech se často usiluje o modifikaci dosud známých polymerů nebo o syntézu nových polymerů, jenž by vykazovaly lepší rezistenci vůči působení mikroorganismů. Z ekologického pohledu bývá někdy žádoucí, aby syntetické polymery degradovaly porovnatelnou rychlostí s rychlostí degradace přírodních makromolekul. V tomto případě se možnosti degradace existujících syntetických polymerů hledají na základě znalostí fyziologie, biochemie a genetiky mikroorganismů. Jestliže enzymové vybavení mikroorganismů umožňuje pouze parciální degradaci syntetických polymerů, jejich účinek je často možné uplatnit až po předcházející fotochemické, hydrolytické či jiné degradaci [1].



Biodegradabilita syntetických látek se často odvíjí od velikosti molekuly. Rychlost biodegradace nízkomolekulárních alifatických uhlovodíků je nesrovnatelně vyšší než u polyolefinů. Rozvětvené molekuly jsou přitom méně náchylné na atak mikroorganismů než lineární. V uhlovodíkových polymerech jsou nejvíce náchylné na mikroorganismy koncové skupiny. U polymerů s heteroatomy v hlavním řetězci může dojít k biochemickému ataku také ve středu řetězce [1].

Nadmolekulární struktura polymerů a kompaktní uspořádání semikrystalických polymerů vždy výrazně ztěžuje průnik enzymů k místům, která jsou náchylná na biodegradaci. Z toho důvodu syntetické polymery degradují mikrobiologicky pouze velmi obtížně. Účinek mikroorganismů bývá často oslaben biocidním charakterem přísad, které mohou obsahovat měď, cín a síru. Na druhou stranu může být biodegradace zesílena přísadami, jako jsou některé plastifikátory [1].

Degradační procesy se dělí na záměrné a nechtěné. Záměrnou degradaci se polymerní produkt upravuje za účelem zlepšení např. jeho zpracovatelnosti [1].

Trvanlivost běžně používaných polymerních materiálů je v současné době poměrně závažný ekologický nedostatek. Náhrada těchto materiálů má smysl, jestliže jsou použity v aplikacích s malou pravděpodobností následné recyklace nebo pokud by recyklace byla příliš složitá a nákladná [9].

Biodegradabilní materiál by neměl být posuzován pouze podle parametrů rozložitelnosti, ale také podle jeho funkčnosti, chemických, mechanických a dalších vlastností. Biodegradabilní produkt, který se nechová jako tradiční materiál, je k ničemu [9].

## **2.6 Reaktivní extruze**

Nejrozšířenějším způsobem uvádění jiných monomerů (makromonomerů) na polyolefinový páteřní řetězec reaktivní extruzí zahrnuje roubování pomocí volných radikálů. Proces obecně zahrnuje kombinaci zdroje volných radikálů (nejčastěji peroxidy, ale mohou být použity také jiné sloučeniny), monomeru (makromonomeru) a polyolefinu. Tyto složky jsou uváděny do extrudéru, jenž je po obvodu vyhříván na potřebnou reakční teplotu. Za zvýšené teploty dochází k roztavení polyolefinu. Do taveniny jsou (v ideálním případě co nejrovnoměrněji) vmíchány ostatní složky, které v průběhu extruze reagují za vzniku výsledného modifikovaného produktu [7].

Problém může nastat při provádění procesů v tavenině za použití různých reakčních aparatur. Skutečné reakční podmínky se mohou výrazně lišit, i když nastavené reakční podmínky se zdají být relativně stejné. Zdánlivě odlišné výsledky mohou v některých případech odrážet rozdíly v efektivitě míchání nebo parametrech, jako jsou teplota taveniny nebo tlak. Při reaktivní extruzi je obtížné měřit teplotu taveniny s dostatečnou přesností [7].

Úspěšnost roubování je obvykle vyjádřena poměrem monomeru, který je naroubován na polymer, vůči monomeru, který nezreagoval nebo reagoval při vedlejších reakcích (homopolymerace). Výše popisovaný poměr označujeme pojmem výtěžek roubování (grafting yield). Je třeba optimalizovat mnoho nezávislých faktorů za účelem maximalizace výtěžku roubování, čímž je myšleno omezení množství vedlejších reakcí. Roubování by mělo probíhat jednoznačným mechanismem. Zmiňovanými faktory jsou [7]:

- a) *Účinnost míchání* – míchání monomeru, iniciátoru a polyolefinu má zásadní vliv na průběh jakéhokoliv experimentu. Míchání ovlivní lokální koncentrace jednotlivých komponent. Závisí na struktuře šroubu, teplotě taveniny, tlaku, reologických vlastnostech polyolefinu a rozpustnosti monomeru a iniciátoru v polyolefinu.
- b) *Teplota* – vyšší teplota uvnitř extrudéru bude obecně upřednostňovat degradaci polyolefinu, sníží poločas rozkladu iniciátoru, zvýší frekvenci bočních reakcí a ovlivní rozpustnosti.
- c) *Tlak* – použitím vyššího tlaku se může dosáhnout lepší rozpustnosti monomeru a iniciátoru v polyolefinovém substrátu. Vyšší tlak může vést k degradaci štěpením polyolefinového řetězce.
- d) *Délka pobytu v extrudéru* – určena geometrickými parametry šroubu, rychlostí otáček, délkou extrudéru.
- e) *Odplynění* – odstranění nezreagovaného monomeru, rozpouštědel a pomocných činidel. Nejčastěji se uskutečňuje aplikací vakua na taveninu.
- f) *Polyethylen* – typ použitého polyethylenu (HDPE, LDPE, LLDPE), jeho molekulová hmotnost a distribuce molekulové hmotnosti (a s tím spojené reologické vlastnosti). Jedná se o velice důležitý parametr při výběru procesních podmínek. S menší hustotou přibývá množství míst, kde se řetězec rozvětjuje. Vodík na terciálním uhlíku se snáze odštěpuje a bude při abstrakci preferován.
- g) *Monomer* – koncentrace monomeru, rozpustnost monomeru v tavenině polymeru, těkavost monomeru, reaktivita monomeru vzhledem k iniciátoru, citlivost monomeru k homopolymeraci.
- h) *Iniciátor* – poločas rozkladu a koncentrace, rozpustnost iniciátoru v tavenině polyethylenu a v monomeru, reaktivita radikálů vzniklých při rozkladu, reakce iniciátoru s ostatními aditivy, těkavost a toxicita.
- i) *Další polymerační činidla* (coagents) – bývají přidávány pro zvýšení konverze monomeru. Zahrnují komonomery, rozpouštědla, přenašeče (transfer agents), inhibitory a další aditiva.
- j) *Konstrukce extrudéru* – reakční extrudéry mají často měnitelnou konstrukci s několika nastaveními, jenž umožňují výběr vhodného nastavení pro konkrétní směs.

Roubování v extrudéru zahrnuje reakci roztavené fáze polymeru s monomerem, který je schopný vytvářet rouby na řetězci polymeru. Extrudéry mají různé sekce. Některé jsou uzpůsobeny pro maximální intenzitu míchání. Vruty šroubu jsou zde modelovány tak, aby byla vystavena iniciátoru maximální plocha polymeru. V některých případech je monomer vstřikován přímo do těchto částí extrudéru. Iniciátor může být také přidáván do různých částí (před nebo po monomeru) nebo předmíchán s polymerem ještě před samotnou extruzí. Nezreagovaný monomer a další těkavé látky bývají odstraněny vakuovým odsáváním, než tavenina opustí extrudér. Tavenina vychází z extrudéru zúženým prostorem (tryskou) [11].

V závislosti na typu zvoleného monomeru může docházet vedle roubování také k homopolymeraci. Obě reakce si navzájem konkurují. Důkladná homogenizace směsi v extrudéru (a také před samotnou extruzí) je velice důležitá pro minimalizaci homopolymerace. Při použití monomeru, který je náchylný k homopolymeraci, bývá délka roubů dostatečně dlouhá, což způsobuje odlišné mechanické vlastnosti oproti původnímu

polymeru. V závislosti na individuálních reaktivitách a molárních poměrech mezi monomerem a polymerem, množstvím iniciátoru, reakční teplotě a dalších již zmíněných faktorech, může být kinetická délka naroubovaného řetězce docela krátká. Někdy může naroubovaný „řetězec“ představovat pouze jeden samotný monomer. V těchto případech se mechanické vlastnosti roubovaného polymeru od původního relativně neliší, avšak výrazně se změni vlastnosti chemické. Příkladem je funkcionalizace polyolefinů roubováním maleinanhydridem (MAH). Když je roub MAH tvořen pouze jedním segmentem, nabývá výsledný maleovaný polyolefin adhezivních vlastností a může tvořit kopolymery s polymery obsahujícími nukleofil, jenž reaguje s anhydridem [11].

## **2.7 Cíl práce**

Hlavním cílem práce je vypracovat literární rešerši zaměřenou na téma modifikace polyethylenu roubováním kyselinou mléčnou a jejími deriváty. V experimentální části bakalářské práce by měl být navržen vhodný způsob funkcionalizace vybraných typů polyethylenu za různých podmínek přípravy vzorků. Vzorky se podrobí vybraným mechanickým zkouškám, zejména jejich odolnosti v tahu. Na základě zjištěných mechanických vlastností bude doporučena cesta, kterou by se další výzkum měl ubírat.

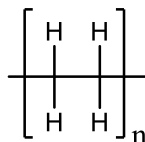
### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Materiály

##### *Polyethylen*

*LITEN MB 87*

Kopolymer s úzkou distribucí molekulové hmotnosti; výrobce: UNIPETROL; MFI (190/2,16): 23 g/10 min; hustota: 0,955 g/cm<sup>3</sup>.



##### *Kompatibilizér*

*FUSABOND E MB100D*

Maleovaný HDPE; výrobce: DuPont; MFI (190/2,16): 2 g/10 min; hustota: 0,960 g/cm<sup>3</sup>.

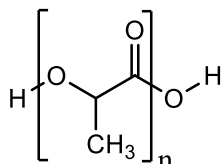
##### *Kyselina polymléčná (PLA)*

*Ingeo 3052D*

Ataktická kyselina polymléčná; výrobce: NatureWorks; MFI (210/2,16): 14 g/10 min; hustota: 1,24 g/cm<sup>3</sup>.

*Ingeo 4060D*

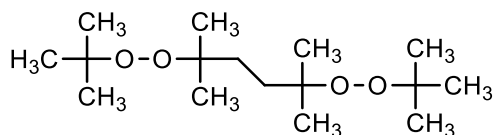
Taktická kyselina polymléčná; výrobce: NatureWorks; hustota: 1,24 g/cm<sup>3</sup>.



##### *Iniciátor*

*LUPEROX 101*

Systematický název: 2,5-dimethyl-2,5-bis(*terc*-butylperoxy)hexan; CAS: 78-63-7; molekulová hmotnost: 290,44 g/mol; výrobce: Sigma-Aldrich; číslo šarže: 388092; čistota: 93-95 %;  $\tau_{1/2}$ : 10 h (při teplotě 108 °C); hustota: 0,877 g/cm<sup>3</sup> (při teplotě 25 °C).

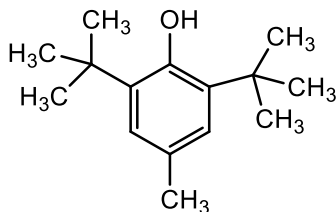


## Antioxidanty

### IONOL

(primární antioxidant)

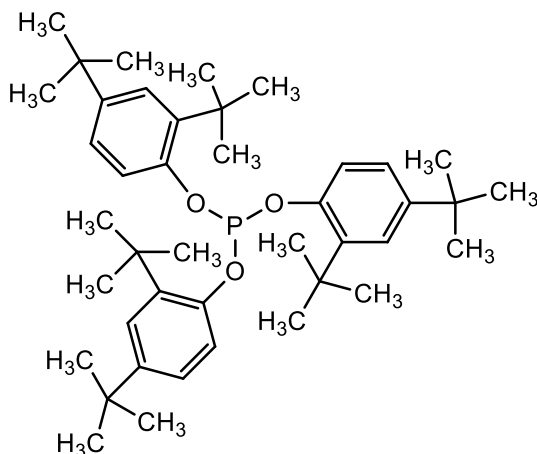
Systematický název: 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenol; CAS: 128-37-0; molekulová hmotnost: 220,35 g/mol; výrobce: OxirisChemicals.



### KingFos 168

(sekundární antioxidant)

Systematický název: tris(2,4-di-*tert*-butylfenyl)fosfit; CAS: 31570-04-4; molekulová hmotnost: 646,92 g/mol; výrobce: Sigma-Aldrich; číslo šarže: 441791; čistota: 98 %;



## 3.2 Použité přístroje

Hnětič Plasti-corder Brabender (50 ml)

Mechanický lis na přípravu folií

Univerzální měřicí zařízení ZWICK Z010

Výtlačný plastometr M201

### 3.3 Použité metody

#### 3.3.1 Příprava směsi a hnětení

Tabulka 2: Složení a reakční podmínky hnětení vzorků:  $n$  (číslo vzorku), HDPE (high density polyethylene), PLA (1) (ataktická polymléčná kyselina), PLA (2) (taktická polymléčná kyselina), AO 1 (primární antioxidant), AO 2 (sekundární antioxidant), L 101 (luperox 101), FB (Fusabond),  $t_0$  (počáteční teplota),  $t_k$  (doba hnětení), RPM (otáčky v hnětiči za minutu)

$n$	HDPE [g]	PLA1/2 [g]	FB [g]	AO1/2 [g]	L101 [g]	$t_0$ [°C]	$t_k$ [min]	RPM
1	35	10 (1)	5	-	-	173	11	39
2	40	10 (1)	-	0,125	0,1	173	10	45
3	40	10 (1)	-	0,125	0,1	180	12	45
4	40	10 (1)	-	-	-	185	12	46
5	40	10 (1)	-	-	-	189	10	45
6	35	10 (2)	5	-	-	189	12	45
7	50	-	-	-	-	207	7	18

Dané komponenty byly naváženy a následně promíchány v PE sáčku. Vzniklá homogenizovaná směs byla nasypána do vyhřátého hnětiče (Obrázek 8). U vzorků č. 2 a č. 3 byly dvě třetiny takto připravené směsi (bez iniciátoru) nasypány do prostoru hnětiče. Iniciátor byl nasát do připravené injekční stříkačky. Následně byl obsah vypuštěn a prázdná injekční stříkačka byla zvážena na analytických vahách. Poté byl opět napuštěn iniciátor a navázilo se



Obrázek 8: Plasti-corder Brabender

jeho požadované množství. Takto navážené množství iniciátoru bylo vpraveno do hnětacího prostoru a následně byl přidán zbytek namíchané směsi.

V průběhu hnětení byl zaznamenáván točivý moment a teplota roztavené směsi. Po ukončení hnětení byla tavenina převedena do lisu a předběžně stlačena do tvaru placky. Placky ze všech vzorků byly odeslány na lisovnu, kde se z nich zhotovily desky o tloušťce 1 mm.

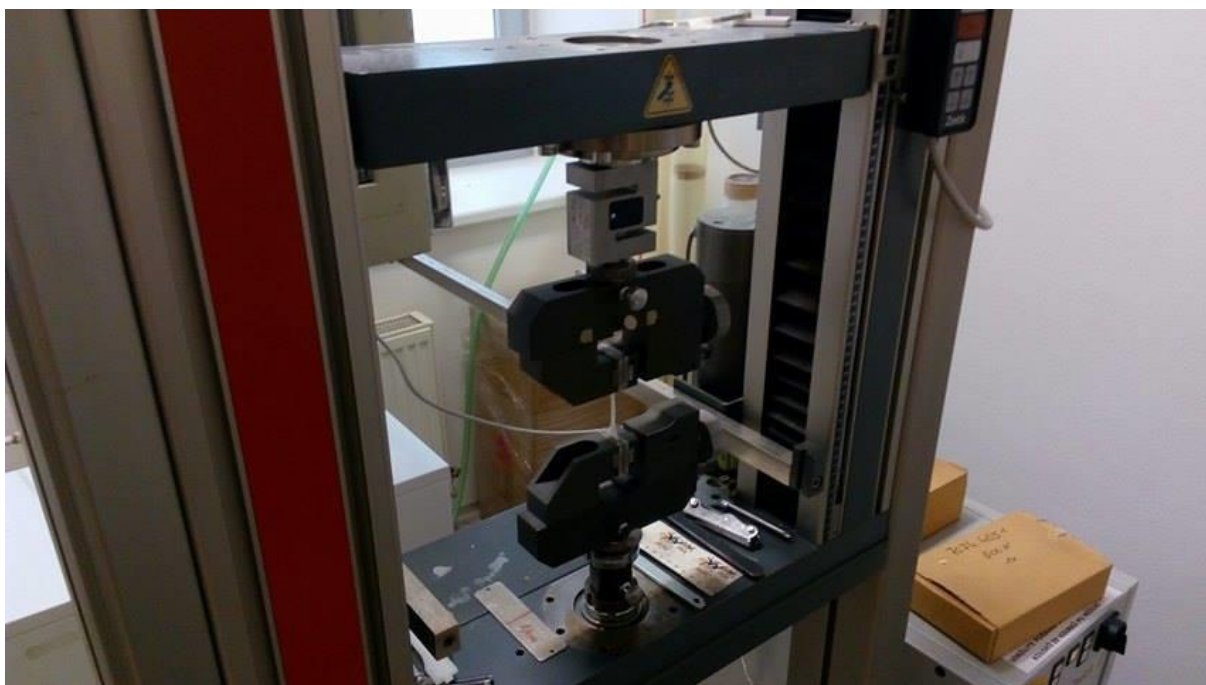
### 3.3.2 Testování materiálu v tahu

Z vyliisovaných desek byla vyražena tělíska o označení 5A na testování chování materiálu v tahu podle doporučení normy ISO 527-1 [12], [13], která jsou zachycena na *Obrázek 9*.



*Obrázek 9: Tělíska pro tahové zkoušky*

Testování mechanických vlastností materiálu (tažnost, pevnost, pružnost) probíhalo na přístroji ZWICK Z010 (*Obrázek 10*) při konstantní nastavené rychlosti roztahování čelistí 10 mm/min. Použité čelisti byly do zátěže 2,5 kN.



*Obrázek 10: ZWICK Z010*



### 3.3.3 Index toku taveniny

Index toku taveniny (MFI) vytvořených vzorků byl stanoven na výtlačném plastometru M201 (*Obrázek 11*) při teplotě 210 °C a závaží 2 kg. Množství použitého vzorku bylo 5 g.



*Obrázek 11: Výtlačný plastometr M201*

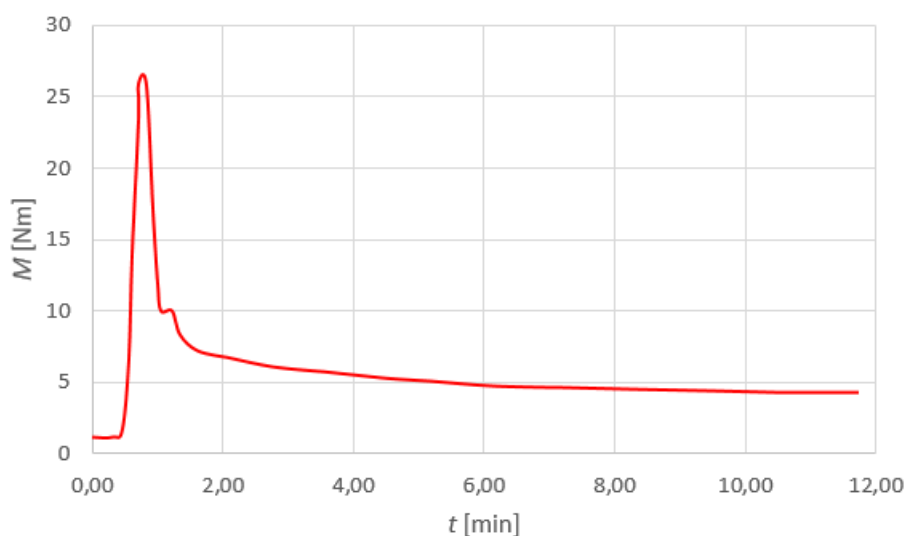
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Točivý moment

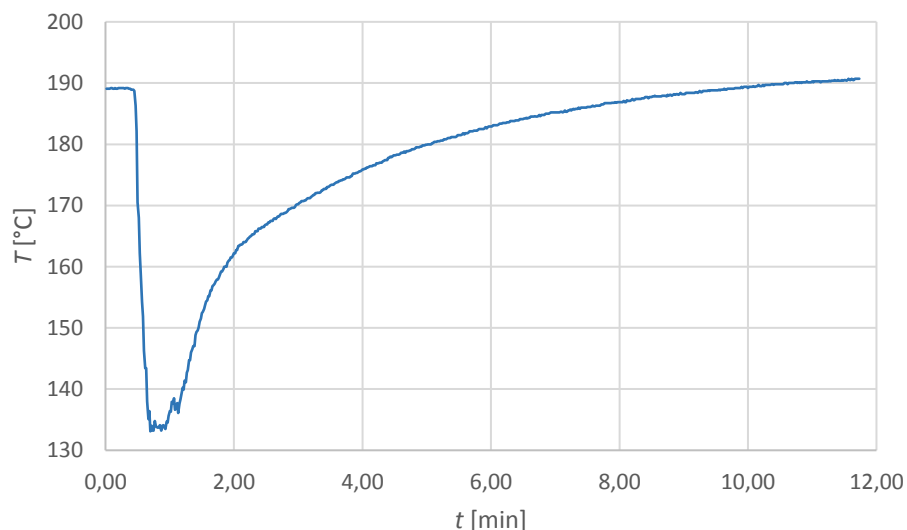
Při hnětení byly zaznamenávány točivé momenty (TM) a průběžné teploty. Hodnoty pro vzorek č. 3 a vzorek č. 5 jsou graficky znázorněny.

V závislosti TM na čase pro vzorek č. 5 (*Obrázek 12*) lze pozorovat prudký nárůst při nasypání směsi do hnětiče. Po roztavení dochází k rychlému poklesu. V intervalu 4-12 min TM mírně klesá, což lze vysvětlit degradací materiálu a také nárůstem teploty v hnětiči.

Ze závislosti teploty na čase (*Obrázek 13*) lze vypožorovat prudký pokles teplot při nasypání směsi o pokojové teplotě do horkého hnětiče. Teplota v průběhu hnětení pomalu roste až k původní hodnotě (lehce nad původní hodnotu) prázdného hnětiče.



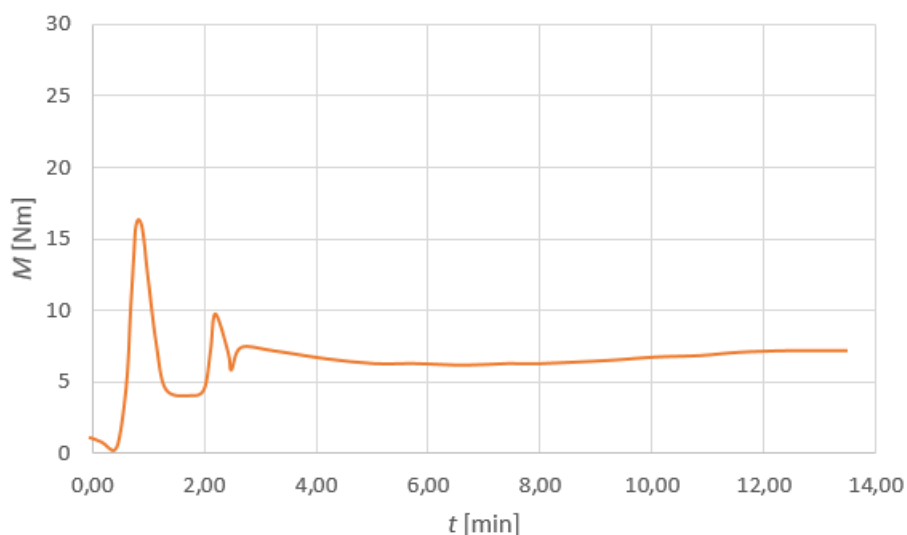
*Obrázek 12: Graf závislosti točivého momentu na čase (vzorek č. 5)*



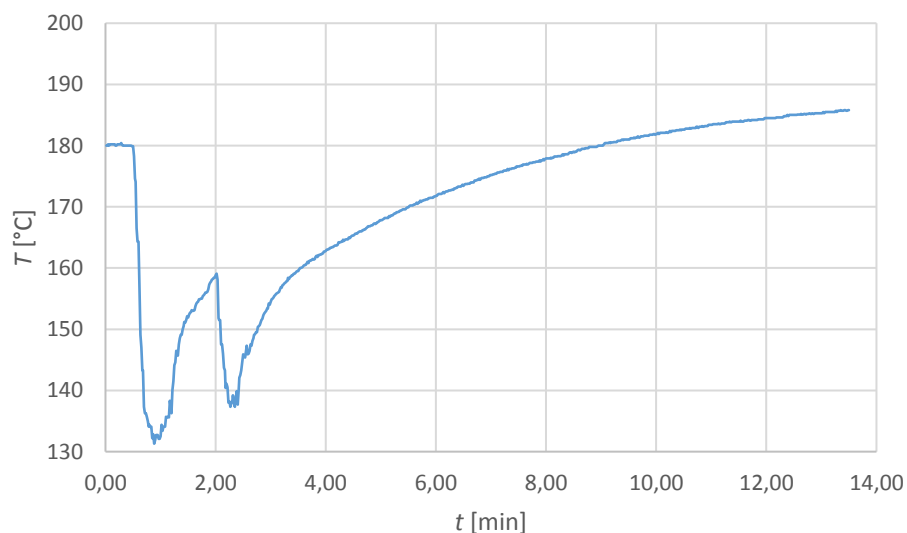
*Obrázek 13: Graf závislosti teploty na čase (vzorek č. 5)*

U závislosti TM na čase pro vzorek č. 3 (*Obrázek 14*) je na začátku měření možné pozorovat dva výraznější nárůsty TM, což je způsobeno postupným dávkováním složek do hnětiče. Po menším poklesu závislosti v čase 3-6 minut následuje mírný růst. Nárůst TM je způsoben přítomným iniciátorem, jenž se po zahřátí rozpadá a způsobuje spojování molekul (síťování, spojování PLA a PE, reakce s ostatními složkami směsi).

Ze závislosti teploty na čase pro vzorek č. 3 (*Obrázek 15*) lze opět vyčíst časy nasypání a přibližné množství směsi, jež byla nasypána do hnětiče. Teplota se analogicky jako u vzorku č. 5 vrací na původní teplotu prázdného hnětiče.



*Obrázek 14: Graf závislosti točivého momentu na čase (vzorek č. 3)*



*Obrázek 15: Graf závislosti teploty na čase (vzorek č. 3)*

## 4.2 Tahové zkoušky

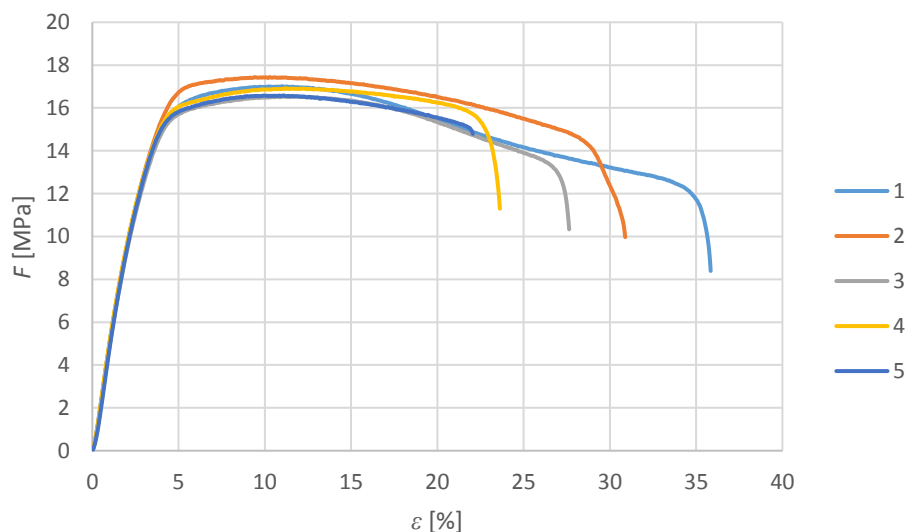
Výsledky testování mechanických vlastností materiálu (tažnost, pevnost, pružnost) uvádí *Tabulka 3*. Z naměřených dat je možné vyčíst, že největší moduly pružnosti mají vzorky č. 1 a č. 6. Jde o vzorky, ve kterých byl použit FB a taktická nebo ataktická PLA (viz *Tabulka 2*). Nejnižší modul pružnosti má čistý polyethylen (vzorek č. 7). Nejvyšší pevnosti dosahují vzorky č. 1, 6 a 7. Tažnost pro čistý polyethylen (vzorek č. 7) nebyla provedena do konce. Je vyšší než 500 %. Vyšší tažnosti oproti ostatním vzorkům (o řád) vykazují vzorky č. 2 a 3, což mohlo být způsobeno špatným promícháním při hnětení (ve zúžené oblasti se nacházel hlavně polyethylen).

*Tabulka 3: Naměřená data z tahové zkoušky:  $E$ -modul (modul pružnosti),  $RB$  (napětí při prasknutí),  $RM$  (maximální napětí),  $\varepsilon_{F \max}$  (relativní prodloužení při maximálním napětí),  $\varepsilon_{break}$  (relativní prodloužení při prasknutí),  $\bar{x}$  (průměrná hodnota)*

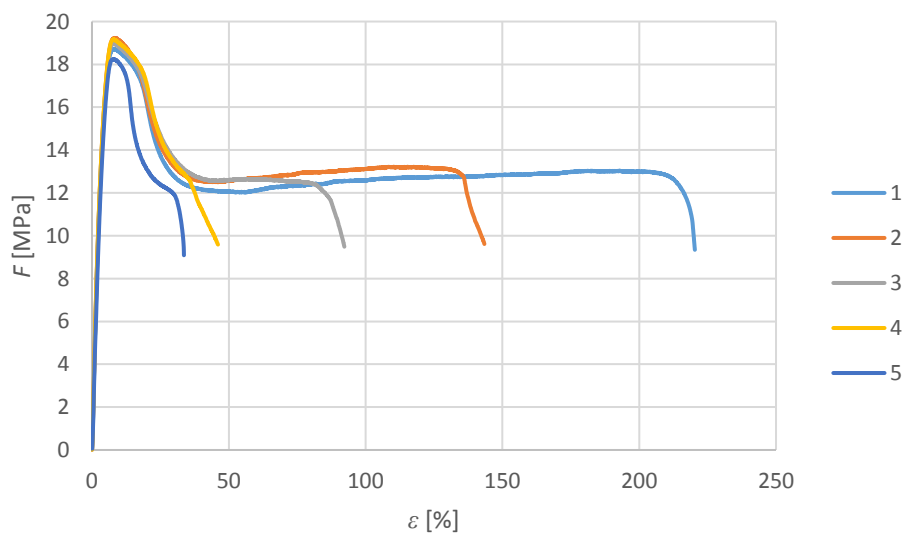
$n$	$E$ -modul [GPa]	$RB$ [MPa]	$RM$ [MPa]	$\varepsilon_{F \max}$ [%]	$\varepsilon_{break}$ [%]
1	0,301	12,00	21,21	7,32	18,75
	0,331	10,36	20,75	7,77	53,97
	0,280	20,32	20,67	20,67	6,74
$\bar{x}$	<b>0,304</b>	<b>14,23</b>	<b>20,88</b>	<b>11,92</b>	<b>26,49</b>
2	0,246	12,13	17,69	7,65	583,90
	0,290	9,07	18,13	8,78	87,96
	0,204	9,17	18,34	7,76	156,97
$\bar{x}$	<b>0,247</b>	<b>10,12</b>	<b>18,05</b>	<b>8,06</b>	<b>276,28</b>
3	0,276	9,49	19,00	7,95	92,23
	0,227	9,64	19,32	7,94	220,34
	0,274	9,71	19,42	8,13	143,41
$\bar{x}$	<b>0,259</b>	<b>9,61</b>	<b>19,25</b>	<b>8,01</b>	<b>151,99</b>
4	0,273	9,57	19,28	7,76	24,44
	0,303	9,52	19,09	7,65	26,83
	0,267	9,86	20,05	7,98	17,71
$\bar{x}$	<b>0,281</b>	<b>9,65</b>	<b>19,47</b>	<b>7,80</b>	<b>22,99</b>
5	0,239	16,21	18,18	11,04	22,06
	0,236	10,32	18,05	9,44	30,89
	0,222	11,78	17,64	11,21	23,62
$\bar{x}$	<b>0,233</b>	<b>12,77</b>	<b>17,96</b>	<b>10,56</b>	<b>25,52</b>
6	0,330	10,98	21,96	7,72	35,04
	0,333	10,66	21,48	7,50	24,40
	0,328	10,83	21,90	7,36	16,39
$\bar{x}$	<b>0,330</b>	<b>10,82</b>	<b>21,78</b>	<b>7,53</b>	<b>25,28</b>
7	0,222	-	21,84	18,94	-
	0,189	-	22,21	20,14	-
	0,208	-	22,33	18,51	-
$\bar{x}$	<b>0,207</b>	-	<b>22,13</b>	<b>19,20</b>	-

Směs PE a PLA (vzorek č. 5) bez dalších činidel nevykazuje dobré tažné vlastnosti (*Obrázek 16*). Tělíska z tohoto vzorku, na nichž se zkoušel tah, praskala již při relativním prodloužení kolem 25 %.

Některá tělíska, vytvořená ze vzorku č. 3, se prodloužila o 100 % a více (*Obrázek 17*). Z grafu je patrné, že tažnosti jednotlivých tělísek se výrazně liší, což by mohlo svědčit o nehomogenitě materiálu.



*Obrázek 16: Závislost napětí na relativním prodloužení (vzorek č. 5)*



*Obrázek 17: Závislost napětí na relativním prodloužení (vzorek č. 3)*

### 4.3 Index toku taveniny

Tabulka 4: Indexy toku taveniny

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7
MFI [g/10 min]	17,10	31,23	21,33	7,96	48,00	18,00	31,30

Z naměřených indexů toků taveniny (*Tabulka 4*) je patrná podobnost vzorků č. 1 a 6 (oba s obsahem FB). Nejnižší MFI má vzorek č. 4 (PE, PLA, L101), což mohlo být způsobeno zesíťováním materiálu. Nejvyšší MFI má vzorek č. 5 (PLA a PE bez dalších příměsí).

## 5 ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce shrnuje současné poznatky z oblasti radikálového roubování nepolárních makromolekul a podrobněji vysvětluje vliv různých faktorů (koncentrace iniciátoru, teplota, poměry látek v reakční směsi) na průběh a výsledné vlastnosti produktu.

Cílem práce bylo připravit funkcionalizovaný PE hnětením na přístroji Plasti-Corder Brabender. Celkem se vyrobilo sedm vzorků o různém složení (*Tabulka 2*). Na základě porovnání výsledků z tahových zkoušek a indexu toku taveniny bylo zjištěno, že užití stabilizátorů má při roubování iniciátorem zásadní vliv na konečné vlastnosti produktu. U vzorku bez stabilizátorů (vzorek č. 4) docházelo během hnětení k síťování a následnému trhání (degradaci materiálu), což bylo možné pozorovat již v průběhu hnětení u závislosti točivého momentu na čase. Výsledný produkt se vyznačoval nízkou tažností při tahových zkouškách a nízkým indexem toku taveniny (7,96 g/10 min). Vzorky s použitými stabilizátory (vzorky č. 2 a 3) dosahovaly při tahových zkouškách oproti vzorku bez stabilizátoru výrazně většího prodloužení a jejich indexy toku taveniny byly o poznání vyšší (31,23 a 21,33 g/10 min). Další testovanou variantou, jak spojit PE a PLA, byla jejich kompatibilizace. Při tahových testech měly tyto vzorky nejvyšší moduly pružnosti (v průměru 0,30 a 0,33 GPa), ale podobně jako vzorek č. 4 měly nízkou tažnost.

Vzhledem k časovému omezení bylo možné vyrobit a změřit pouze omezený počet vzorků na úkor větší přesnosti a opakovatelnosti.

Práce byla vypracována jako podklad dalšího výzkumu materiálů, které by splňovaly podmínky biodegradability a jejich cena a mechanické vlastnosti byly konkurenceschopné v komerčním použití.

## 6 ZDROJE

- [1] LAZÁR, Milan, Jozef RYCHLÝ a Tomáš BLEHA. *Chemické reakcie polymérov*. 1st ed. Bratislava: Alfa, 1987.
- [2] FINK, Johannes Karl. *Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. 1 st ed. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2005. ISBN 08-155-1515-4.
- [3] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul*. Brno: VUTIU, 2003. ISBN 80-214-2127-4.
- [4] HALLADAY, James R., Frank J. KRAKOWSKI a Ernest B. TROUGHTON JR. *Flexible coatings for elastomer substrates*. EP1483348 A1.
- [5] KUČERA, Miloslav. *Makromolekulární chemie: syntheses makromolekul*. Brno: VUTIU, 1999. ISBN 80-214-1330-1.
- [6] CLARK, Donald E. Peroxides and peroxide-forming compounds. *Chemical Health and Safety*. 2001, **8**(5), 12-22. DOI: 10.1016/S1074-9098(01)00247-7. ISSN 10749098. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1074909801002477>.
- [7] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 1999, **24**(1), 81-142. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670098000173>.
- [8] ŠÍDO, Jiří. *Radikálové roubování PE/PP kopolymeru*. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická.
- [9] TANG, Felicia a Earl S. HUYSER. Thermal decomposition of bifunctional peroxides. *The Journal of Organic Chemistry*. Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, Kansas 66044, 1977, **42**(12), 2160-2163. DOI: 10.1021/jo00432a031. ISSN 0022-3263. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo00432a031>.
- [10] BASTIOLO, Catia. *Handbook of biodegradable polymers*. 2nd ed. London: Smithers Rapra, 2012. ISBN 978-184-7355-263.
- [11] XANTHOS, Marino. *Reactive extrusion: principles and practice*. 1 st ed. New York: Distributed in the USA and Canada by Oxford University Press, 1992. Polymer Processing Institute books from Hanser Publishers. ISBN 34-461-5677-1.
- [12] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy*. Praha: Český normalizační institut, 1997. 16 s.
- [13] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Praha: Český normalizační institut, 1998. 12 s.



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PE	polyethylen
LDPE	nízkohustotní polyethylen (low density polyethylene)
HDPE	vysokohustotní polyethylen (high density polyethylene)
PLA	polymléčná kyselina (polylactic acid)
EPDM	(ethylene propylene diene monomer rubber)
DTBP	di- <i>terc</i> -butylperoxid
DBP	dibenzoylperoxid
DCP	dikumylperoxid
DHBP	2,5-dimethyl-2,5-bis( <i>terc</i> -butylperoxy)hexan
LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen (linear low density polyethylene)
MAH	maleinanhydrid
MFI	index toku taveniny (melt flow index)
$\tau_{1/2}$	poločas rozkladu (half-life)
$n$	číslo vzorku
PLA (1)	ataktická polymléčná kyselina
PLA (2)	taktická polymléčná kyselina
AO 1	primární antioxidant
AO 2	sekundární antioxidant
L101	iniciátor (LUPEROX 101)
FB	maleovaný polyethylen (FUSABOND E MB100D)
$t_0$	počáteční teplota prázdného hnětiče
$t_k$	doba hnětení
RPM	otáčky za minutu (revolutions per minute)
TM	točivý moment
$E$ -modul	modul pružnosti
RB	napětí při prasknutí
RM	maximální napětí
$\varepsilon_{F \max}$	relativní prodloužení při maximálním napětí
$\varepsilon_{break}$	relativní prodloužení při prasknutí
$\bar{x}$	průměrné hodnoty